PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 01-172262

(43)Date of publication of application: 07.07.1989

(51)Int.Cl. **C04B 35/10**

(21)Application number: 62-331621 (71)Applicant: KYOCERA CORP

(22) Date of filing: 26.12.1987 (72) Inventor: HAYASHI KATSURA

(54) ALUMINOUS SINTERED BODY HAVING HIGH STRENGTH AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an aluminous sintered body having high strength at low cost without requiring severe preparation of particles in a production stage by using a compsn. contg. a specified amt. of an alkaline earth metal, a rare earth metal, etc., in an Al2O3-ZrO2 system.

CONSTITUTION: An aluminous sintered body consists of 1W30wt.% ZrO2 and 70W99wt.% Al2O3 contg. further 0.01W3mol.% (expressed in terms of oxide basing on the amt. of ZrO2) at least one kind among alkaline earth metal such as Mg, Ca, etc., and rare earth metal such as La, Ce, Y, Dy, Er, Yb, etc. In the sintered body, a ratio of a peak-height (H60) of a synthesized phase of Al2O3 and ZrO2 between 59.5W61° on an X-ray diffraction curve basing on Cu-Kα spectral line to a peak height (H43) of an α-Al2O3 crystallized phase between 42.5 and 44° (H60/H43) is >0.07. The above described aluminous sintered body is obtd. by activating a powdery raw material mixture having an above- described

compsn. by crushing in a dry process, molding the crushed product, and then calcining at \leq 1,500°C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 平1 - 172262

⑤Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号 5 43公開 平成1年(1989)7月7日

C 04 B 35/10

E - 7412 - 4G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

②特 願 昭62-331621

20出 願 昭62(1987)12月26日

⑫発 明 者 林

桂 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究

所内

⑪出 願 人 京セラ株式会社 京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

明細書

1.発明の名称

高強度アルミナ質焼結体及びその製造方法 2.特許請求の範囲

(1) Zr0z 1乃至 30 重量%、A1z0 370万至99重量%から成る組成にさらに Mg, Ca 等のアルカリ土類金属、La, Ce, Y, Dy, Er, Yb 等の希土類金属のうち少なくとも1 種の金属を酸化物換算で前記Zr0zに対し0.01乃至3 モル%添加したアルミナ質焼結体であって、該焼結体のCu-K α 線によるX 線回折曲線において、度数42.5 $^{\circ}$ \sim 44 $^{\circ}$ の間にある α -A1z0 $_{2}$ の結晶相のピーク高さ(H_{4z}) と度数59.5 $^{\circ}$ \sim 61 $^{\circ}$ の間にあるA1z0 $_{3}$ とZr0z の合成相のピーク高さ(H_{4z}) との比が

 $H_{60} / H_{43} > 0.07$

であることを特徴とする高強度アルミナ質焼結体。
(2) レーザーラマン分光分析の測定チャートにおいて、600 ±10cm⁻¹の位置に2r0zのピークが存在する特許請求の範囲第1 項記載の高強度アルミナ質焼結体。

(3) Zr02 が1 乃至30重量%、A120。が70乃至99 重量%から成る組成に Mg, Ca 等のアルカリ土類 金属、La, Ce, Y, Dy, Er, Yb 等の希土類金属から選ばれる少なくとも1 種の金属を酸化物換算で前記Zr02に対し0.01乃至3 モル%の割合で添加してなる混合粉末を乾式粉砕することによって活性化処理した後、成形し、1500で以下の温度で焼成したことを特徴とする高強度アルミナ質焼結体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はアルミナを主成分としてジルコニアを 含有する焼結体とその製造方法に関し、特に切削 工具、産業機械用材料、生体材料或いは高温用材 料として有用な焼結体の改良に関する。

〔從来技術〕

セラミックから成る工具は、硬度、耐摩耗性、 耐熱性に優れる等の長所を有する反面、チッピン グや欠損を生じ易いという問題を有し、その用途 も仕上げ加工等に限られていた。しかし乍ら、エ 作機械の進歩に伴い、切削速度を上げ、工具交換のサイクルタイムを長くする必要性が高まり、セラミック工具も、これらに対応し、安定且つ高強 度のものが求められている。

アルミナ(AlzOz) は金属との反応性が低く耐摩 耗性に優れることから、切削工具として有用な材料として注目されたが破壊靭性(Kic) が低いという問題があった。またジルコニア(ZrOz)は、抗折強度および破壊靱性は高いものの200~300 ℃で急激な強度低下を示し、熱的に不安定であり、しかも鉄と激しく反応するため切削工具として実用に耐えないものであった。

そこで、Al₂O₃ 中にZrO₂を分散含有させることにより、Al₂O₃ の破壊靭性を改善する事が行われている。この破壊靱性の改善法については従来より2 つのタイプが提案されている。1 つはAl₂O₃ 質焼結体中に単斜晶ZrO₂を分散させたもので、ZrO₂の相転移によりマイクロクラックを発生させるものである。

他の1 つはAlzO。質焼結体中に正方晶ZrOzを分

低く、耐摩耗性に劣り、しかも熱的に不安定であ り、実用的でない等の欠点を有する。

これらの先行技術に対し本発明者は先にAl203 中に正方晶Zr02とともに立方晶Zr02(c-Zr02) あるいは歪みを持った立方晶Zr02(c'-Zr02) を準安定相として分散含有させることにより大幅な抗折強度、靱性の向上と耐熱性の向上を実現した。

ところが、この技術によればc-2r0zを容易に生成させるためには、まず2r0z粒子が微細で、特に0.5 μm 以下であることが必要で、しかも原料調製、成形、焼成のプロセスにおいて非常に精密な工程管理を必要とし、量産性の不安定さとコスト高を招く傾向にある。

〔問題点を解決するための手段〕

そこで本発明者は上記問題点に対し、検討を加えた結果、A120。 - Zr02系に対し、Ca, Mg 等のアルカリ土類金属、Y, La, Ce, Dy, Br, Yb等の希土類金属から選ばれる少なくとも1 種の金属を所定の割合で配合した系では、Zr02の粒径が1μm 以下という比較的製造が容易な粒度域であっても焼結体

散させることによりクラック先端のエネルギーを ZrOzの相転移で吸収させるものである。

前者の改善法は具体的には特公昭59-25748号に 開示され、後者は特公昭59-24751号に開示されて いる。

また、他の技術としては、特開昭58-120571 号には、立方晶或いは正方晶2r0z中にAlz0。を分散して強度を高めることも行われている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし乍ら、前者(特公昭59-25748号)では破壊制性は向上するものの、抗折強度が低く、実用的でない。また後者(特公昭59-24715号)の方法では抗折強度は、クラック先端でのエネルギー吸収や表面の加工により生じる圧縮応力の効果等で大幅に改善されるが、破壊観性は前者に比べてむしろ劣る傾向にある。

また、他の技術として特開昭58-120571 号公報開示の技術は立方晶Zr02を安定相として存在するため、Zr0z自身クラック先端のエネルギー吸収には関与しないものである。また特性的には硬度が

中に準安定なc-Zr0z或いはC'-Zr0z を生成させ高強度のAlz0z-Zr0z質焼結体が得られることを知見した。

即ち、本発明は、2r0z1乃至30重量%、A1z0z70乃至99重量%の組成にCa, Mg 等のアルカリ土類金属、La, Ce, Y, Dy, Br, Yb 等の希土類金属から選ばれる少なくとも一種の金属を酸化物換算で前記2r0zに対し0.01~3 モル%、の割合で成るアルミナ質焼結体であって、該焼結体のCu-K α 線による X 線回折曲線において、度数42.5 ~ 44 の間にある α -A1z0zの結晶相のピーク高さ(Haz) と度数59.5 ~ 61 の間にあるA1z0z とZr0zの合成相のピーク高さ(Haz) との比が

 $H_{60} / H_{43} > 0.07$

であることを特徴とするものである。

また、この焼結体の製造方法は、2r02を1 乃至30重量%、A1202を70乃至99重量%及び前述した金属が2r02に対し0.01~3mo1%から成る混合粉末を乾式粉砕して活性化処理した後、成形し、1500で以下の低温で焼成したことを特徴とするもので

ある。

以下、本発明をさらに詳述する。

通常、 A1z0z-2r0z系では抗折強度の向上と靱性の向上とは相反するものであった。抗折強度の向上には相反するものであった。抗折強度の向上には焼結体中の2r0zの微粒化(0.5 μm 以下)することが有効であるが、それでは一部の2r0zが安定なりすぎるため、エネルギーが吸収に関与する準安定2r0zが減り、破壊エネルギーが吸収されず靱性が低下する。一方、2r0z粒子が0.5~1.0μm 程度では正方晶2r0zから単斜晶2r0zへの転移が容易となり、靱性は向上するが、転移にともない発生するマイクロクラックや2r0z粒子自体が破壊源となり抗折強度が低下する。

これに対し、本発明は抗折強度と破壊靱性とを同時に向上させたものである。本発明における焼結体の基本組成はZr0zが1 乃至30重量%、特に10乃至28重量%、Alz0xが70乃至99重量%、特に72乃至90重量%、Ca.Mg 等のアルカリ土類金属、Y,La,Ce,Dy,Er,Yb等の希土類元素から選ばれる少なくとも1 種の金属がZr0zに対し0.01~3mo1%、特

る。

本発明のアルミナ質焼結体は $Cu-K\alpha$ 線による X 線回折曲線によれば、 $2r0_z$ の全ピークのうち最大ピーク度数が度数 (2θ) 29.8 。より大きいことも1 つの特徴である。通常、 $t-Zr0_z$ の (101) 面が 29.8 。にピークを有し、 $c-Zr0_z$ の (111) 面が 30.5 。 にピークを有する。

即ち、最大ピーク度数が29.8°より大きいということは、ZrOzがc-ZrOzとして、或いはt-ZrOzとc-ZrOzの中間的結晶面間隔を有する疑立方晶ZrOz(C'-ZrOz)として存在することを意味する。

また、本発明の焼結体をレーザーラマン分光分析法(波長4880 Åのレーザー使用)で分析すると、600 ±10cm⁻¹の位置にピークが存在するという特徴を有する。これはc-2r0zの存在を示すものである。なお、このレーザーラマン分光分析によれば、α- A1z0 z の主ピークである415cm⁻¹のピークのピーク高さH a と、c-2r0zの600 ±10cm⁻¹のピーク高 Hc との比H c / H a が大きい程良好な特性を示す傾向にあり、H c / H a が10以上、特に20

に0.2~1.0mo1%から成るものであって、2r0zの 量が1 重量%を下回ると靱性が低下し、2r0zの量 が30重量%を越えると抗折強度、靱性が低下する。

また金属成分が2r0zに対し、0.01mo1%を下回ると2r0zの原料粉末を微細化する必要がありコスト高となるため、本発明の目的が達成されず、3 mo [%を越えると2r0zが安定化し、破壊靱性が低下する。

本発明におけるアルミナ質焼結体の特徴は Cu-K α 線による X 線回折曲線において度数 (2θ) が 42.5° ~ 44 ° の間の α - $A1_20_3$ の結晶相のピーク高さを $H_{\bullet 3}$ とし、度数 (2θ) が 59.5° ~ 61 ° の間の $A1_20_3$ と $2r0_2$ との合成相のピーク高さを $H_{\bullet 6}$ とした時、 $H_{\bullet 6}/H_{\bullet 3}$ (ピーク高さ比) が 0.07 より大きいことにある。この度数 59.5° ~ 61 ° の間のピークは実質的には立方晶 $2r0_2$ $(c-2r0_2)$ の (311) 面のピークであって、ピーク高さ比は実質的には $A1_20_3$ に対する $c-2r0_2$ の比を示すものである。 焼結体中に $c-2r0_2$ が存在せず、 $t-2r0_2$ 或いは $m-2r0_2$ から成る場合、ピーク高さ比は $H_{\bullet 6}/H_{\bullet 3}=0.07$ とな

以上であることが望ましい。

このようにA1z0z 中に準安定な立方晶Zr0z或いは疑立方晶Zr0zを混在させることにより外部応力に対してc-Zr0z(c'-Zr0z) $\rightarrow t-Zr0z \rightarrow m-Zr0z$ と2段階の変態でエネルギーを吸収するため破壊靭性が向上する。しかも $t-Zr0z \rightarrow m-Zr0z$ の相転移よりもc-Zr0z(c'-Zr0z) $\rightarrow t-Zr0z \rightarrow m-Zr0z$ の相転移の方が堆積変化が大きいので加工後の表面の残留圧縮応力が大となり、これにより抗折強度が向上する。

なお、本発明によれば焼結体中におけるA1203 結晶粒径は $0.3\sim1.0~\mu$ m であることが望ましく、また2r02結晶粒子は、従来はおよそ $0.5~\mu$ m 以下の微細粒子でないとc-2r02、c'-2r02 として存在し難いものであったが、本発明によれば金属成分の添加により、2r02結晶粒子径が $1.5~\mu$ m 以下であっても容易にc-2r02、c'-2r02 として存在し得るものである。しかし2r02粒子径が $1.5~\mu$ m を越えると相転移に伴うクラックが破壊源となり、抗強度を低下させる原因となる。

焼結体中の2r0zは立方晶2r0z、疑立方晶2r0z、 正方晶2r0zがその大部分を占めることが望ましく、 単斜晶2r0zは2r0z全体の50%以下、特に20%以下 であることが好ましく、50%を越えると靭性が低 下する。

本発明の焼結体の製造方法によれば、A120』、 2r02及び金属成分から成る混合粉末を調製する。 この調製時、用いる各原料粉末は微細な粉末を用 いることが望ましいが、A120。粉末は10m²/g以上 の比表面積を有する粉末が望ましい。

一方、2r0z粉末は、焼結体中に立方晶或いは疑立方晶Zr0zとして存在させるためにはおよそ0.3 μm 以下の微細な粉末であることが要求されるが、Ca,Mg 等のアルカリ土類金属、Y,La,Ce,Dy,Er,Yb 等の希土類金属の金属成分を添加することにより、粉末に対する制限が緩和されZr0zをより立方晶或いは疑立方晶として存在させることができる。よってZr0z粉末は1 μm 以下であれば十分に目的は達成できる。金属成分の添加は、共沈法によりZr 0z粉末にドーピングすることが最も好ましいが、

とができる。

焼成は大気雰囲気で1~6時間程度保持して行えばよい。焼成手段としては公知の手段を利用でき具体的には大気中或いは不活性ガス中での常圧焼成、ホットプレス、熱間静水圧焼成等が採用し得るが、高密度の焼結体を得るため、1500℃以下の温度で常圧焼成、ホットプレスによって予備焼成した後、1500℃以下で熱間静水圧焼成することが望ましい。これにより実質的に気孔を含まない焼結体が得られる。

以下、本発明を次の例で説明する。

(実施例)

平均粒径1 μm 以下の Al 203、 Zr 0 2及び金属酸化物を第1 表に示す量比に調合し、振動ミル(アトリッションミル) にて12時間乾式粉砕した。得られた粉末にバインダーを添加し所定形状に成形した後、冷間静水圧成形によりさらに緻密化した。得られた成形体を脱バインダー後、1450℃で6 時間焼成し、さらに 1400 ℃で1 時間 Ar ガス2000 Kg/cm²で熱間静水圧処理した。

その他、炭酸塩等の塩類もしくはアルコシキド等の化合物で添加してもよく、また、平均粒径 1μm以下の酸化物として添加してもよい。A1z0a,Zr0z及び金属成分は混合粉末として最終的にZr0zが1乃至30重量%、特に10乃至28重量%、A1z0zが70乃至99重量%、特に72乃至90重量%を主成分として金属成分としてアルカリ土類金属及び希土類金属のうち少なくとも1種が酸化物換算でZr0zに対し0.01乃至3 mo1%、特に0.2 乃至1.0 mo1%と成るように調製される。

次にこの混合粉末は粉末としての活性度を高め、粉末に歪みを持たせるために乾式粉砕を行う。この粉砕はアトリッションミル、高速振動ミル等の手段でおよそ30分以上行えば良いが、この粉砕は、初期の原料粉末のうちAl2O1 粉末、ZrO2粉末の個々に行っても良い。

このようにして得られた混合粉末は公知の成形 手段で成形した後、焼成に移される。

焼成は、先の活性化処理によって粉末自体の焼 結性が向上するため、1500℃以下の低温で行うこ

焼成後の各試料を表面研摩後、ポリッシングして1350ででサーマルエッチングした後、ZrOzの粒径を測定したところ、いずれも0.3 ~0.8 μm 程度であった。

得られた試料は3 ×4 ×45mmの寸法に研摩して、 JISR1601による4 点曲げ抗折試験を行った。

さらに、破壊靱性(Kic) はピッカース硬度用ダイヤモンド圧子で20kgの荷重を加えて生じた圧痕 及びクラック寸法から新原の式を利用して求めた。

結果は第1表に示す。

さらに比較例としてA1203 80重量%、Zr0220重量%とZr02に対しY203を3 mo1%の割合で配合した混合粉末をボールミルにて湿式混合し、前述した実施例と同様な方法で成形後、焼成温度を予備焼成1500で、HIP1400 でで焼成し、Ma13の試料を作成し、同様に特性の測定を行った。

また、これらの試料に対しては $Cu-K\alpha$ 線による X線回折曲線から $2\theta=42.5$ ° ~ 44 ° 0α $\sim 41_20_3$ のピークについて高さ($H_{4,3}$) と $2\theta=59.5$ ° ~ 61 ° の間の $A1_20_3$ と $Z_{7}0_2$ の合成相のピーク高さ

(Hoo) を求めHoo/Hoo の値を求めた。

さらに、得られた試料に対し、 $Ar \nu - \Psi - ($ 波 長4880 Å) による $\nu - \Psi - 5$ マン分光分析を行い、 $c-2r0_2$ のピークである 600 ± 10 cm⁻¹のピーク高さ H c と $A1_2$ 0。のピークである415 cm⁻¹のピーク高 さとの比(H c/H A) × 100%を求めた。 (以下、余白)

第 1 表

No.	組 成			Kic	抗折強度		平均 2r0 ₂	Hc/HA
	A1203 (wt%)	Zr0z(wt%)	金属成分 (mol%)	(MN/m³/²)	(Kg/mm²)	Has/Ha3	粒子径(μm)	(%)
1	75	25	MgO 1.0	5.2	110	0.15	0.6	13
2	75	25	La201 1.0	5.4	115	0.25	0.6	30
3	75	25	Ce ₂ O ₃ 1.0	5.3	112	0.22	0.6	30
4	75	25	Er ₂ O ₂ 1.0	5.2	120	0.23	0.6	30
5	75	25	Yb201 1.0	5.2	120	0.25	0.6	30
6*	75	25		4.8	75	0.07	0.7	0
7	75	25	Y203 1.0	5.3	120	0.25	0.6	30
8	75	25	Y ₂ O ₃ 2.0	4.8	100	0.20	0.5	35
9	75	25	Y203 3.0	4.5	80	0.10	0.5	15
10*	75	25	Y ₂ O ₃ 4.0	4.0	50	0.07	0.5	0
11	75	25	Ca0 1.0	5.0	100	0.15	0.6	15
12	75	25	Dy ₂ O ₃ 1.0	5.2	110	0.20	0.6	25
13*	75	25	Y ₂ O ₃ 1.0	4.0	40	0.07	0.7	0
14*	100			4.0	65			
15*	:60	40	Y ₂ O ₂ 1.0	4.3	70	0.07	0.7	0
16	90	10	Yz03 1.0	4.7	100	0.22	0.5	25
17	70	30	Y203 1.0	4.6	80	0.10	0.5	15

^{*}印は本発明の範囲外の試料である。

第 1 表によれば、金属成分を含まない Na.6 の系では、 $H_{\bullet,o}/H_{\bullet,a}$ が 0.07 で χ 線分析ではほとんど $c-2r0_z$ 、或いは $c'-2r0_z$ は検出されなかった。即ち、このことは $Zr0_z$ 結晶粒子径が、およそ0.5 μ_m より大きい場合では金属成分なしでは $c-2r0_z$ 、或いは $c'-2r0_z$ になり難いことを意味している。

しかし、金属成分の量が3 mo1%を越えるNa10では抗折強度が極端に劣化するとともに靱性も低下し、c-2r02、c'-2r02の存在も検出されない。

また、Zr0zの量が30重量%を越えるNa.15では、 c-Zr0zの生成は認められず特性も低いものであった。この例のようにA1z0。が70重量%を下回ると、A1z0。によるZr0zの転移制御効果が薄れ、準安定なc-Zr0zは存在できなくなる。

さらに、従来の湿式混合のみの処理のNa 13では、 C-ZrOz、c'-ZrOzは生成されず、特性は不十分で ある。

これらの比較例に対し、本発明の $C-2r0_z$ 、 $c'-2r0_z$ が検出された試料はいずれも K_1 c $4.5 MN/m^2/2$ 以上、抗折強度 $80 Kg/mm^2$ 以上が達成された。

(発明の効果)

以上詳述した通り、本発明によれば、2r0z粒子をA1z0。質焼結体中に分散させる場合、2r0z粒子径にほとんどとらわれず、焼結体中に準安定なc-2r0z或いはc'-2r0zを存在させることができることから、製造時の粒子調製を厳密に行う必要がなくなることから、極めて製造が容易となり、製造コストの低減等を図ることができ、しかも優れた特性が得られることから、切削工具、産業用機械材料、生体用材料或いは高温材料としての用途を拡大できる。

特許出願人 京セラ株式会社